

## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): LECOMTE, et al.  
Serial No.: Not yet assigned  
Filed: September 24, 2001  
Title: PROCESS FOR PRETREATING A NATURAL GAS  
CONTAINING ACID GASES  
Group: Not yet assigned

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Honorable Commissioner of  
Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

September 24, 2001

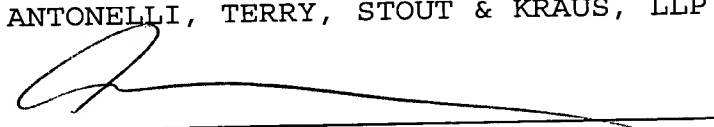
Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on French Patent Application No.(s) 00/12.326, filed September 26, 2000.

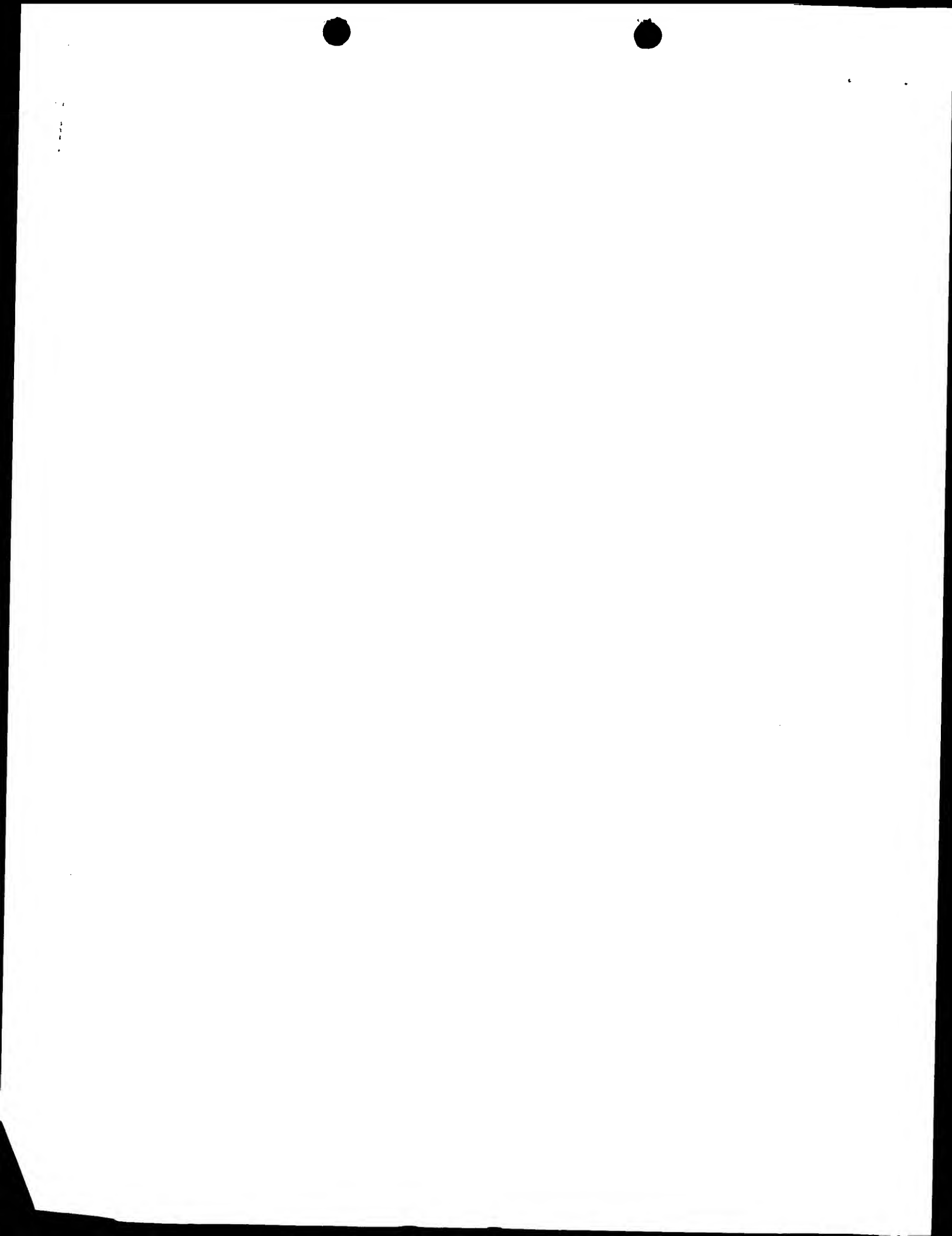
A certified copy of said French Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

  
Alan E. Schiavelli  
Registration No. 32,087

AES/alb  
Attachment  
(703)312-6600





# BREVET D'INVENTION

#4

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 04 SEP. 2001

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30  
www.inpi.fr



**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2**

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> <b>DATE</b> <b>LIEU</b> gg 26 SEP. 2000 <b>N° D'ENREGISTREMENT</b> <b>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</b> 0012326 <b>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE</b> <b>PAR L'INPI</b> 26 SEP. 2000		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> <b>À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE DEPARTEMENT BREVETS 1 & 4 Avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX FRANCE	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) NAS/MB/00 0084			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date / /
		N°	Date / /
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/>	Date / /
		N°	Date / /
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>  PROCEDE DE PRETRAITEMENT D'UN GAZ NATUREL CONTENANT DES GAZ ACIDES			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique		Organisme Professionnel	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	1 & 4 Avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	92852	RUEIL MALMAISON CEDEX
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 47.52.60.00	
N° de télécopie (facultatif)		01 47.52.70.03	
Adresse électronique (facultatif)			

**INPI**

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE

26 SEP. 2000

LIEU

N° D'ENREGISTREMENT

0012326

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 250899

**Vos références pour ce dossier :**  
(facultatif)

NAS/MB/00 0084

**6 MANDATAIRE**

Nom

ELMALEH

Prénom

Alfred

Cabinet ou Société

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

N° de pouvoir permanent et/ou  
de lien contractuel

Adresse

Rue

1 & 4 Avenue de Bois Préau

Code postal et ville

92852

RUEIL MALMAISON CEDEX FRANCE

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

**7 INVENTEUR (S)**

Les inventeurs sont les demandeurs

☐ Oui

☒ Non

Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée

**8 RAPPORT DE RECHERCHE**

Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)

Établissement immédiat  
ou établissement différé

☒

☐

Paiement échelonné de la redevance

Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques

☐ Oui

☒ Non

**9 RÉDUCTION DU TAUX  
DES REDEVANCES**

Uniquement pour les personnes physiques

☐ Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)

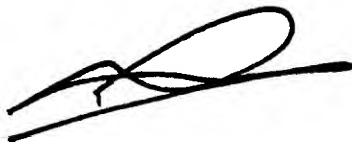
☐ Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :

Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite»,  
indiquez le nombre de pages jointes

**10 SIGNATURE DU DEMANDEUR  
OU DU MANDATAIRE  
(Nom et qualité du signataire)**

Alfred ELMALEH

Chef du Département Brevets



**VISA DE LA PRÉFECTURE  
OU DE L'INPI**

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		NAS/MB/00 0084	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		6212326	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCÉDE DE PRETRAITEMENT D'UN GAZ NATUREL CONTENANT DES GAZ ACIDES			
LE(S) DEMANDEUR(S) : Alfred ELMALAH INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE DEPARTEMENT BREVETS 1 & 4 Avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		LECOMTE	
Prénoms		Fabrice	
Adresse	Rue	2, rue Henri Dunant	
	Code postal et ville	92500	RUEIL MALMAISON, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LEMAIRE	
Prénoms		Eric	
Adresse	Rue	51 rue de Marseille	
	Code postal et ville	69000	LYON, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		VILTARD	
Prénoms		Jean-Charles	
Adresse	Rue	42 Cours Romestang	
	Code postal et ville	38200	VIENNE, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Alfred ELMALAH Chef du Département Brevets			

L'invention concerne un procédé de prétraitement d'un gaz naturel très acide, contenant une quantité substantielle de sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) auquel peut être associé du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ).

Lorsqu'un producteur de gaz est confronté au traitement d'un gaz naturel très acide contenant, par exemple, plus de 20 % en moles de sulfure d'hydrogène, plus spécialement en sachant que la capacité de production de gaz est supérieure à 2 millions  $\text{m}^3$  par jour et que la production de soufre n'est pas justifiée économiquement, ce producteur de gaz est face à un dilemme : la majeure partie du sulfure d'hydrogène doit être éliminée tout en respectant toutes les normes de sécurité et de l'environnement. De plus, les contraintes économiques imposent que la consommation d'énergie relative à la séparation et l'élimination du sulfure d'hydrogène soit la plus faible possible.

Parfois, l'élimination du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de carbone provenant du gaz naturel peut être résolue par la réinjection du mélange récupéré dans un réservoir en voie d'épuisement, ce qui permet d'éviter l'installation en aval d'unités de récupération du soufre qui sont chères et dont la consommation en énergie est élevée.

Pour pouvoir vendre un gaz contenant moins de 3 ppm en volume de sulfure d'hydrogène, on doit mettre en œuvre des techniques de séparation qui doivent être sélectives vis-à-vis de ce poison, puisque l'enlèvement simultané du dioxyde de carbone et de l' $\text{H}_2\text{S}$  ne nécessite pas les mêmes contraintes de pureté. En effet, 2 à 4 % en volume de  $\text{CO}_2$  sont tolérés dans le gaz destiné à la vente. Cet objectif peut être atteint par un procédé mettant en œuvre deux étapes, une étape de réduction partielle de la teneur en acides par un procédé de séparation par membranes, suivie d'une étape de lavage du gaz ainsi en partie purifié, par un solvant ou une amine sélective. Il

est en effet connu, que des membranes sélectives laissent diffuser  $H_2S$  et  $CO_2$  plus facilement que les hydrocarbures (méthane notamment) contenus dans le gaz naturel. Ce procédé, a priori simple, présente cependant de sérieux inconvénients, notamment quand le gaz acide riche en  $H_2S$  doit être réinjecté dans le réservoir, à haute pression. Par hydrocarbures, on entend dans le présent document un mélange contenant essentiellement du méthane et de faibles pourcentages d'éthane, de propane et de butane.

Le principal inconvénient d'un prétraitement par perméation sur membrane réside dans le fait que le perméat riche en  $H_2S$  et en  $CO_2$  doit être récupéré en aval de la membrane sous une très faible pression pour que le procédé devienne efficace. Il s'en suit que, si le gaz n'est ni brûlé à la torche, ni envoyé dans une unité de récupération du soufre, il devient impératif de le recomprimer à la pression du réservoir, ce qui entraîne un coût de compression élevé et une consommation d'énergie importante.

Un second inconvénient du procédé de perméation sur membrane provient du fait que cette membrane n'est pas parfaitement sélective aux gaz acides puisqu'elle permet une diffusion considérable du méthane dans le perméat. La perte en méthane commercialisable peut représenter 10 à 15 % de la charge introduite.

Un des objets de l'invention est de prétraiter un gaz naturel très riche en  $H_2S$  et en  $CO_2$  afin de le rendre exploitable et commercialisable, sans nuire à l'environnement.

La présente invention permet en outre de déshydrater ledit gaz et d'éliminer la majorité de ses constituants acides, sous forme liquide, dans un réservoir en voie d'épuisement.

Les travaux effectués par le demandeur ont permis de proposer dans le brevet FR-B-2715692 un procédé permettant d'éliminer une quantité substantielle des gaz acides présents dans le gaz naturel initial, c'est-à-dire en sortie du puits, procédé dont la simplicité permettait une réalisation aisée et un investissement minime.

Selon ledit procédé, le gaz naturel initial est mis en contact dans une enceinte de type cyclone avec un condensat liquide lui-même issu du refroidissement de la fraction gazeuse obtenue lors de ladite phase de mise en contact. Cette solution permet de récupérer finalement à moindre coût un gaz enrichi en méthane et appauvri en sulfure d'hydrogène et une phase liquide en fond de l'enceinte cyclonique contenant la majorité du sulfure d'hydrogène, de l'eau et appauvri en hydrocarbure ladite phase liquide étant ensuite réinjectée dans un puits en voie d'épuisement. Le procédé décrit dans le brevet FR-B-2715692 présente cependant quelques inconvénients :

1°) La présence d'eau dans les solutions liquides riches en sulfure d'hydrogène refroidies à basse température (jusqu'à  $-30^{\circ}\text{C}$ ) est susceptible d'entraîner dans tout le circuit la formation d'hydrates pouvant à terme obstruer les conduites voire endommager les éléments constitutifs du dispositif utilisé. C'est pourquoi le procédé selon l'art antérieur préconisait l'utilisation d'un anti-hydrates, de préférence le méthanol, pour prévenir la formation d'hydrates lors de la phase de refroidissement de l'effluent gazeux issu de l'enceinte cyclonique.

Des calculs réalisés montrent dans les conditions décrites dans le brevet FR-B-2715692 la nécessité d'utiliser une importante quantité de méthanol pour prévenir la formation d'hydrates. Ainsi, sur une charge fictive de 100 kmol/h (kilomoles par heure) contenant 30 % molaire en  $\text{H}_2\text{S}$  et 10 % molaire en  $\text{CO}_2$ , est présente une quantité de 0,35 % molaire d'eau à  $50^{\circ}\text{C}$  et à une pression de 8 MPa (Méga pascals) dans le flux de gaz de charge initial, de 1,12 % molaire d'eau dans le liquide présent en fond de l'enceinte

cyclonique et de 700 ppm (parties par million) molaire dans le condensat liquide (-30°C et 8 MPa). Or, pour inhiber la formation d'hydrate à -30 °C, il faut dans ces conditions un ratio molaire MeOH/H<sub>2</sub>O de 15. Ceci oblige à avoir 1 % molaire de méthanol en phase liquide soit une quantité de 3200 kg/h (kilogrammes par heure) pour un débit de gaz de 25 000 kmol/h. Enfin, ce méthanol est difficilement récupérable car il part avec le flux d'H<sub>2</sub>S liquide et ne peut en être séparé de manière satisfaisante. En effet, il est thermodynamiquement difficile de séparer le mélange eau-méthanol du condensat riche en H<sub>2</sub>S au niveau du ballon froid car dans les conditions du ballon il n'existe qu'une seule phase liquide où tous les produits sont solubles. De même au niveau de la mise en contact, la tension de vapeur des produits fait qu'une partie importante du méthanol est entraînée avec les produits en fond de colonne et ne peut être évacuée en tête avec le méthane.

2°) Les calculs effectués montrent dans les conditions décrites dans le brevet FR-B-2715692 qu'une quantité non négligeable d'hydrocarbures est entraînée avec la phase liquide récupérée en fond de l'enceinte cyclonique. A titre d'exemple, les pertes en hydrocarbures seraient dans le cas étudié précédemment d'environ 8 % molaire.

Un des objets de l'invention est de remédier aux inconvénients mentionnés ci-dessus.

Il a été découvert en effet par le demandeur et c'est un objet de la présente invention qu'il est possible dans des conditions thermodynamiques appropriées, de concentrer le gaz naturel initial en méthane tout en enlevant la majorité des gaz acides et sensiblement toute l'eau qu'il contient. Par sensiblement toute l'eau, il est entendu que la quantité d'eau présente dans le gaz final est inférieure à 50 ppm molaire, de préférence inférieure à 10 ppm molaire, et de manière encore plus préférée inférieure à 5 ppm molaire.

L'invention porte aussi sur un procédé permettant de prévenir la formation d'hydrates dans toutes les étapes du dispositif permettant ladite concentration en méthane.

Selon la présente invention, après traitement selon le présent procédé du gaz naturel sortant du puits de production, on récupère un gaz final contenant la majorité des hydrocarbures contenus dans ledit gaz. Par la majorité des hydrocarbures il est entendu au moins 90% d'hydrocarbures, de préférence au moins 95% d'hydrocarbures et de manière très préférée au moins 97% d'hydrocarbures.

Enfin, la présente invention permet avantageusement d'éviter l'utilisation d'un anti-hydrates, tel que le méthanol dont le transport, l'utilisation et /ou la récupération peuvent être coûteux et/ou complexe.

De manière générale, l'invention concerne un procédé de prétraitement d'un gaz naturel initial sous pression en provenance d'au moins un puits de production, pouvant être saturé en eau et contenant une majeure partie d'hydrocarbures, une quantité substantielle d'hydrogène sulfuré et éventuellement du dioxyde de carbone, dans lequel :

- a) on refroidit ledit gaz naturel initial dans des conditions thermodynamiques déterminées pour qu'on évite la formation d'hydrates et qu'on récupère une phase liquide contenant la majorité de l'eau et de l'hydrogène sulfuré et une phase gazeuse saturée en eau contenant des hydrocarbures et de l'hydrogène sulfuré,
- b) on met en contact dans au moins une colonne de distillation une partie au moins de la phase gazeuse avec au moins une partie d'un condensat liquide recyclé provenant de l'étape e) décrite ci-

après, dans des conditions thermodynamiques déterminées pour qu'on évite la formation d'hydrates et qu'on récupère en tête de ladite colonne une phase vapeur pratiquement exempte d'eau contenant une majeure partie des hydrocarbures et une mineure partie de l'hydrogène sulfuré et en fond de ladite colonne une phase liquide contenant l'eau, une majeure partie de l'hydrogène sulfuré et une mineure partie des hydrocarbures,

- c) on condense au moins en partie la phase vapeur pratiquement exempte d'eau par réfrigération dans des conditions thermodynamiques déterminées pour qu'on évite la précipitation d'hydrates,
- d) on sépare le condensat obtenu à la suite de l'étape c) dans une zone de séparation et on récupère un gaz riche en hydrocarbures et appauvri en hydrogène sulfuré et un condensat liquide enrichi en hydrogène sulfuré et contenant des hydrocarbures et
- e) on recycle le condensat obtenu à la suite de l'étape d) comme reflux dans ladite colonne de distillation.

A la suite de l'étape e), on peut réintroduire les phases liquides obtenues à la suite de l'étape a) et de l'étape b) dans ledit puits de production ou dans un autre puits

En général, on vaporise au moins une partie de la phase liquide issue du fond de la colonne de distillation pour créer un reflux ascendant de vapeur au sein de ladite colonne. Cette solution permet avantageusement de contrôler le taux d'hydrocarbures récupéré dans la fraction gazeuse issue de l'étape b).

Les conditions opératoires mises en œuvre dans le présent procédé sont de manière générale les suivantes :

- colonne de distillation de l'étape b)

$T^{\circ}\text{C} = 0^{\circ}\text{C}$  à  $100^{\circ}\text{C}$ , de préférence  $20^{\circ}\text{C}$  à  $70^{\circ}\text{C}$

$P > 1$  MPa absolu, de préférence 4 MPa à 10 MPa absolu

- zone de séparation après réfrigération de l'étape d)

$T^{\circ}\text{C} = -100^{\circ}\text{C}$  à  $+30^{\circ}\text{C}$ , de préférence  $-40^{\circ}\text{C}$  à  $0^{\circ}\text{C}$

$P > 1$  MPa, de préférence 4 MPa à 10 MPa

- température de refroidissement du gaz naturel initial dans l'étape a)

$0^{\circ}\text{C}$  à  $50^{\circ}\text{C}$ , de préférence  $20^{\circ}\text{C}$  à  $40^{\circ}\text{C}$ .

Le présent procédé s'applique avantageusement sur un gaz naturel sous pression présentant une pression partielle en hydrogène sulfuré d'au moins 0,5 MPa et de préférence d'au moins 1,5 MPa.

En général, on utilise selon l'invention une colonne de distillation ayant au moins 3 étages théoriques, de préférence de 4 à 6.

Avantageusement, le gaz issu de l'étape d) peut être utilisé comme agent réfrigérant de la phase vapeur issue de l'étape b) et/ou on utilise le gaz issu de l'étape d) comme agent réfrigérant du gaz naturel initial. Sans sortir du cadre de l'invention, il est possible de réaliser ladite opération de réfrigération de la phase vapeur issue de l'étape b) par le gaz issu de l'étape d) par l'intermédiaire d'une boucle d'eau ou de tout moyen connu de l'homme du métier d'échange indirect de chaleur entre deux fluides.

Selon un mode d'application du procédé on réalise l'étape c) par au moins deux réfrigérations successives et à des températures décroissantes, et on utilise la phase liquide issue de la première réfrigération comme reflux pour l'étape b).

Il est également possible selon l'invention d'utiliser une partie de la chaleur de la phase liquide obtenue en fond de colonne lors de l'étape b) pour réchauffer la phase gazeuse issue de l'étape a).

Enfin, il est possible sans sortir du cadre de l'invention de mélanger avec le gaz naturel dans l'étape a) au moins une partie de la phase liquide riche en sulfure d'hydrogène obtenue en fond de colonne lors de l'étape b).

Cette façon d'opérer permet de contrôler la formation d'hydrates lors de l'étape b), ceci par recirculation dudit liquide vers le moyen, généralement un ballon, utilisé dans l'étape a).

Ainsi, l'une des caractéristiques principales du procédé selon la présente invention réside dans le contrôle des conditions thermodynamiques (par exemple pression et température) en fonction de la nature du gaz traité (et notamment de sa teneur en eau), ledit contrôle permettant l'épuisement progressif de l'eau contenue dans ledit gaz en évitant la formation d'hydrates. En général, selon le présent procédé, on utilisera une colonne de distillation permettant l'épuisement progressif de la teneur en eau du bas vers le haut de la colonne, de façon à récupérer en tête de ladite colonne un gaz sensiblement débarrassé de son eau c'est-à-dire comprenant une quantité d'eau qui est inférieure à la limite de formation des hydrates à la température la plus basse atteinte durant l'étape suivante c) de condensation par refroidissement et par détente. En particulier, selon l'invention, le gaz saturé en eau issu de l'étape a) sera introduit à un niveau de la colonne suffisamment bas, c'est-à-dire à une température suffisamment haute, pour prévenir la formation d'hydrates. Ladite colonne doit donc contenir un assez grand nombre d'étages théoriques pour permettre d'épuiser l'eau et obtenir un gradient de température entre la tête froide et le fond de la colonne. De plus, l'addition supplémentaire d'un rebouilleur permet avantageusement de maintenir une température assez forte dans la colonne et par suite d'éviter la

formation des hydrates, mais aussi de minimiser et/ou de contrôler les pertes en hydrocarbures.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description et du bilan de matière donnés ci-après à titre d'exemples de réalisation nullement limitatifs en se référant aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 montre un schéma de principe du procédé selon l'invention,
- la figure 2 représente une variante de la configuration du cycle de refroidissement en tête de la colonne de distillation,
- la figure 3 schématise une amélioration du procédé à l'entrée de la colonne de distillation,
- la figure 4 représente une variante du procédé.

Dans un exemple de réalisation du procédé selon l'invention (figure 1), un gaz naturel très acide provenant d'un puits de production par une ligne ou conduite (1) à une pression de 8 MPa et une température de 50°C, saturé en eau (3600 ppm molaire) et contenant 32 % molaire d'H<sub>2</sub>S, 11 % molaire de CO<sub>2</sub> et 57 % molaire de méthane (moins de 1 % molaire de C<sub>2</sub>+) est introduit dans un échangeur (102) où il est refroidit à 30°C. Le fluide en sortie de l'échangeur (102) est introduit par une ligne (2) dans un séparateur (13), et on soutire par une ligne (4) une phase liquide contenant essentiellement de l'eau et très peu de composés acides dissous. On soutire également par une ligne (3) le gaz naturel saturé en eau à 1550 ppm molaire contenant les gaz acides. Le refroidissement dans l'échangeur (102) permet ainsi d'obtenir un gaz présentant une teneur en eau beaucoup plus faible.

Le gaz passant par la ligne (3) est introduit sur un plateau de fond de la colonne (14). La colonne fonctionne à une pression de 7,97 MPa, le fond de la colonne (14) est muni d'un rebouilleur (101) et est à une température de 70°C environ. Le sommet de la colonne reçoit un flux liquide de

condensat par une ligne (6) et est à une température de 5 °C environ. Cette colonne contient soit des plateaux classiques de distillation, soit un garnissage de type structuré ou non. La colonne permet d'épuiser l'eau du gaz et d'obtenir une température assez élevée pour se prémunir de la formation d'hydrates (on a par exemple plus de 20 °C au plateau d'alimentation). On obtient donc en fond de colonne un liquide formé à plus de 75 % par de l'H<sub>2</sub>S, le reste étant de l'eau et le peu de méthane entraîné. En tête de colonne, on obtient dans la ligne (7) un gaz formé essentiellement d'H<sub>2</sub>S, de CO<sub>2</sub> et de méthane et ne contenant presque plus d'eau (0,3 ppm molaire).

Le liquide contenant l'H<sub>2</sub>S du gaz épuré est évacué par la ligne (5) grâce à une pompe (15) à une pression de 38 MPa pour être réinjecté dans un puits susceptible de l'accepter.

La phase gazeuse traverse différents systèmes de refroidissement. Tout d'abord un échangeur gaz-gaz (16), avec coté froid le gaz partiellement épuré en composés acides qui est produit par le ballon séparateur (17) et qui se trouve à une température de -30 °C. On obtient au niveau de la ligne (8) un fluide à -5 °C environ, ce dernier est introduit dans un échangeur (18), par exemple un réfrigérant au propane, il en ressort par la ligne (9) à la température de -10 °C. Enfin, le fluide passe par un dernier étage de réfrigération (19) d'où il sort par la ligne (10) à la température de -30°C.

Le fluide circulant dans la ligne (10) est introduit dans le ballon séparateur (17). Le ballon se trouve à une température de -30 °C et à la pression de 7,88 MPa. On obtient un gaz partiellement épuré en composés acides (11) et un condensat riche en H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub> (6). Le condensat circulant dans la ligne (6) contient encore du méthane qui sera redirigé grâce à la pompe (20) et en grande partie récupérée dans la colonne (14).

Finalement, on constate une perte en méthane de 250 kmol/h soit moins de 2% molaire de la quantité présente dans la charge. Le gaz de charge a été épuré de 5560 kmol/h d'H<sub>2</sub>S, soit 71 % molaire de la quantité présente dans la charge. Mais, le principal avantage du procédé est de toujours obtenir des fractions molaires d'eau et des températures associées qui sont telles que la formation des hydrates est impossible. Ceci est en particulier dû à l'usage du ballon (13) permettant de réduire la quantité d'eau présente dans le gaz et à l'usage de la colonne (14).

Le tableau 1 présente, dans l'exemple de réalisation précédemment décrit, le bilan matière obtenu lors des différentes étapes du procédé :

Ligne	1	3	4	5	6	8	11
Température (°C)	50,0	30,0	30,0	70,4	-30,0	-4,7	-30,0
Pression (MPa)	8,00	7,97	7,97	7,97	7,88	7,94	7,88
Masse molaire	24,8	24,9	18,4	33,8	29,4	25,1	21,8
Débits molaires (kmol/h)							
H <sub>2</sub> O	89,6	38,6	51,0	89,6	0,0*	0,0*	0,0*
N <sub>2</sub>	9,7	9,7	0,0*	0,0*	1,6	11,3	9,6
CO <sub>2</sub>	2642,1	2642,0	0,2	401,7	2812,4	5052,9	2240,5
H <sub>2</sub> S	7822,3	7821,3	1,0	5559,5	5886,2	8149,1	2262,8
Méthane	14095,1	14095,0	0,1	249,5	5163,0	19008,6	13845,6
Ethane	114,6	114,6	0,0*	16,9	107,2	204,9	97,7
Propane	44,3	44,3	0,0*	24,7	46,8	66,4	19,6
Butane	5,9	5,9	0,0*	5,7	1,1	1,3	0,2
Pentane	2,7	2,7	0,0*	2,7	0,0*	0,0*	0,0*
Total (kmol/h)	24826,2	24774,0	52,3	6350,2	14018,4	32494,4	18476,0

\* inférieur à 0,05.

Tableau 1

Une autre configuration possible du dispositif décrit à la figure 1 permettant l'application du présent procédé est présentée sur la figure 2. La modification par rapport à la figure 1 porte sur la configuration du cycle froid en tête de la colonne (14). Comme précédemment, on retrouve les échangeurs (18) et (19), mais le flux circulant dans la ligne (9) à la température de  $-10^{\circ}\text{C}$  est envoyé sur le ballon séparateur (25). Ce ballon reçoit aussi grâce à une pompe (23) le liquide provenant par la ligne (22) du ballon (17) se trouvant à la température de  $-30^{\circ}\text{C}$ . Le ballon (25) produit un gaz véhiculé par la ligne (21) qui est envoyé sur un échangeur type évaporateur de propane (19) pour être refroidi à  $-30^{\circ}\text{C}$  au niveau de la ligne (10). Le liquide du ballon (25) à  $-12^{\circ}\text{C}$  (ligne (6)) est repris par une pompe (24) et sert de reflux pour la colonne (14). Enfin la phase vapeur du ballon (17) circulant par la ligne (11) est un gaz partiellement épuré en composés acides.

Cet arrangement permet d'obtenir un liquide de reflux à  $-12^{\circ}\text{C}$  au lieu de  $-30^{\circ}\text{C}$  d'où une tête de colonne moins froide. Il permet aussi d'optimiser la répartition de l'énergie frigorifique à apporter au niveau des échangeurs (18) et (19). En effet, il apparaît plus économique de fournir de l'énergie à un niveau de température de  $-10^{\circ}\text{C}$  qu'à un niveau de  $-30^{\circ}\text{C}$ .

Une autre configuration possible du dispositif décrit à la figure 1 est présentée sur la figure 3. Cette modification concerne l'ajout d'un échangeur de chaleur (30) de type charge effluent à l'entrée de la colonne (14). Cet échangeur (30) reçoit la phase vapeur du ballon (13) par la ligne (3) ladite phase vapeur étant ainsi préchauffée par échange de chaleur indirect avec la fraction liquide issue de la colonne (14) par la ligne (31). On obtient ainsi un flux (ligne (32)) à l'entrée de la colonne pouvant atteindre des températures de l'ordre de  $45^{\circ}\text{C}$ . Le flux (ligne (31)) prélevé sur le liquide en fond de

colonne (14) représente une partie ou la totalité du liquide produit par la colonne suivant l'apport de chaleur que l'on désire dans l'échangeur (30). Puis, le liquide en sortie de l'échangeur (30) est réintroduit par la ligne (33) avec les produits liquides (lignes (4) et (5)) pour être réinjecté dans un puits.

Cette configuration permet si nécessaire d'obtenir une température un peu plus élevée dans la colonne (14).

Enfin, une dernière configuration possible est présentée sur la figure 4. Elle permet la recirculation d'une partie du liquide de fond de colonne (14) par la ligne (40) vers le ballon (13). Le taux de recirculation est fonction de la teneur en  $H_2S$  du gaz brut.

Ce système permet d'obtenir une fraction molaire d'eau dans la phase liquide plus faible dans la colonne (14) et de se protéger des problèmes d'hydrates dans les cas les plus difficiles.

De même toutes les combinaisons possibles de ces différents arrangements sont possibles de façon à obtenir un schéma optimisé pour une charge définie.

## REVENDECATIONS

1°) Procédé de prétraitement d'un gaz naturel initial sous pression en provenance d'au moins un puits de production, pouvant être saturé en eau et contenant une majeure partie d'hydrocarbures, une quantité substantielle d'hydrogène sulfuré et éventuellement du dioxyde de carbone, dans lequel :

- a) on refroidit ledit gaz naturel initial dans des conditions thermodynamiques déterminées pour qu'on évite la formation d'hydrates et qu'on récupère une phase liquide contenant la majorité de l'eau et de l'hydrogène sulfuré et une phase gazeuse saturée en eau contenant les hydrocarbures et de l'hydrogène sulfuré,
- b) on met en contact dans au moins une colonne de distillation une partie au moins de la phase gazeuse avec au moins une partie d'un condensat liquide recyclé provenant de l'étape e) décrite ci-après, dans des conditions thermodynamiques déterminée pour qu'on évite la formation d'hydrates et qu'on récupère en tête de ladite colonne une phase vapeur pratiquement exempte d'eau contenant une majeure partie des hydrocarbures et une mineure partie de l'hydrogène sulfuré et en fond de ladite colonne une phase liquide contenant l'eau, une majeure partie de l'hydrogène sulfuré et une mineure partie des hydrocarbures,
- c) on condense au moins en partie la phase vapeur pratiquement exempte d'eau par réfrigération et/ou détente dans des conditions thermodynamiques déterminées pour qu'on évite la précipitation d'hydrates,
- d) on sépare le condensat obtenu à la suite de l'étape c) dans une zone de séparation et on récupère un gaz riche en hydrocarbures

et appauvri en hydrogène sulfuré et un condensat liquide enrichi en hydrogène sulfuré et contenant des hydrocarbures et

e) on recycle le condensat obtenu à la suite de l'étape d) comme reflux dans ladite colonne de distillation.

2°) Procédé selon la revendication 1 dans lequel on vaporise au moins une partie de la phase liquide issue du fond de la colonne de distillation pour créer un flux ascendant de vapeur au sein de ladite colonne.

3°) Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel les conditions opératoires sont les suivantes :

- colonne de distillation de l'étape b)

$T^{\circ}\text{C} = 0 \text{ à } 100^{\circ}\text{C}$ , de préférence  $20 \text{ à } 70^{\circ}\text{C}$

$P > 1 \text{ MPa absolu}$ , de préférence  $4 \text{ à } 10 \text{ MPa absolu}$

- zone de séparation après réfrigération de l'étape d)

$T^{\circ}\text{C} = -100^{\circ}\text{C} \text{ à } +30^{\circ}\text{C}$ , de préférence  $-40^{\circ}\text{C} \text{ à } 0^{\circ}\text{C}$

$P > 1 \text{ MPa}$ , de préférence  $4 \text{ à } 10 \text{ MPa}$

- température de refroidissement dudit gaz naturel initial dans l'étape a)

$0 \text{ à } 50^{\circ}\text{C}$ , de préférence  $20 \text{ à } 40^{\circ}\text{C}$ .

4°) Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le gaz naturel sous pression présente une pression partielle en hydrogène sulfuré d'au moins  $0,5 \text{ MPa}$  et de préférence d'au moins  $1,5 \text{ MPa}$ .

5°) Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on utilise une colonne de distillation ayant au moins 3 étages théoriques, de préférence de 4 à 6.

6°) Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel on utilise le gaz issu de l'étape d) comme agent réfrigérant de la phase vapeur issue de l'étape b).

7°) Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on utilise le gaz issu de l'étape d) comme agent réfrigérant dudit gaz naturel initial.

8°) Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape c) est étagée et obtenue en au moins deux réfrigérations successives et à des températures décroissantes, et dans lequel on utilise la phase liquide issue de la première réfrigération comme reflux de l'étape b).

9°) Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on utilise une partie de la chaleur de la phase liquide obtenue en fond de colonne lors de l'étape b) pour réchauffer la phase gazeuse issue de l'étape a).

10°) Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on mélange avec le gaz naturel dans l'étape a) au moins une partie de la phase liquide riche en sulfure d'hydrogène obtenue en fond de colonne lors de l'étape b).

11°) Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel, après l'étape e), on réintroduit les phases liquides obtenues à la suite de l'étape a) et de l'étape b) dans ledit puits de production ou dans un autre puits.

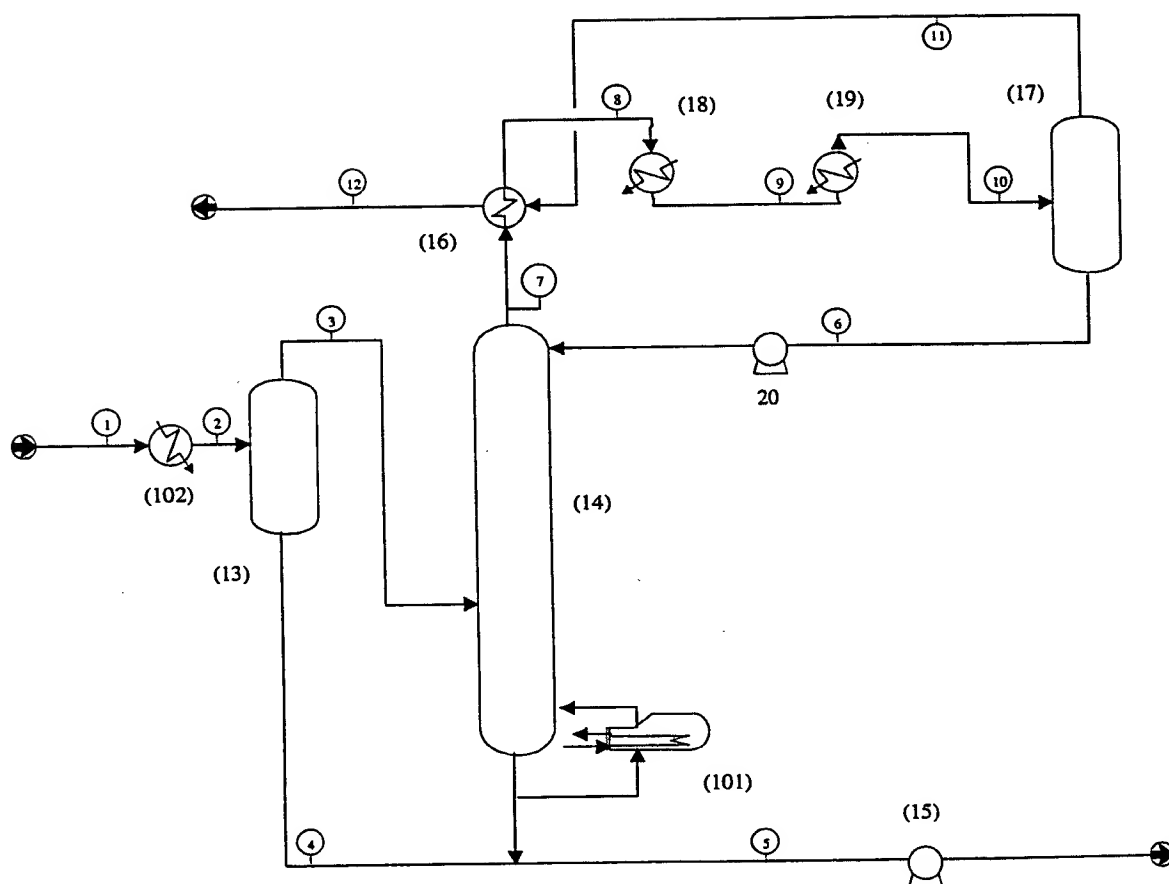


FIG. 1

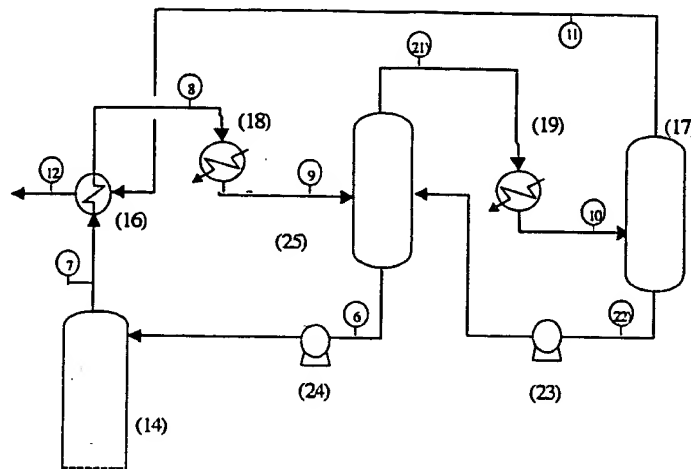


FIG. 2

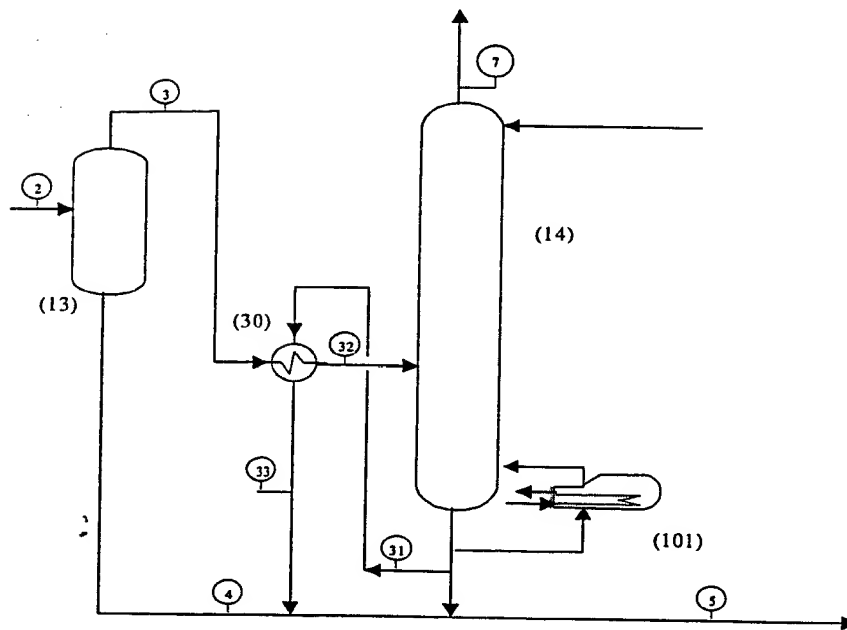


FIG. 3

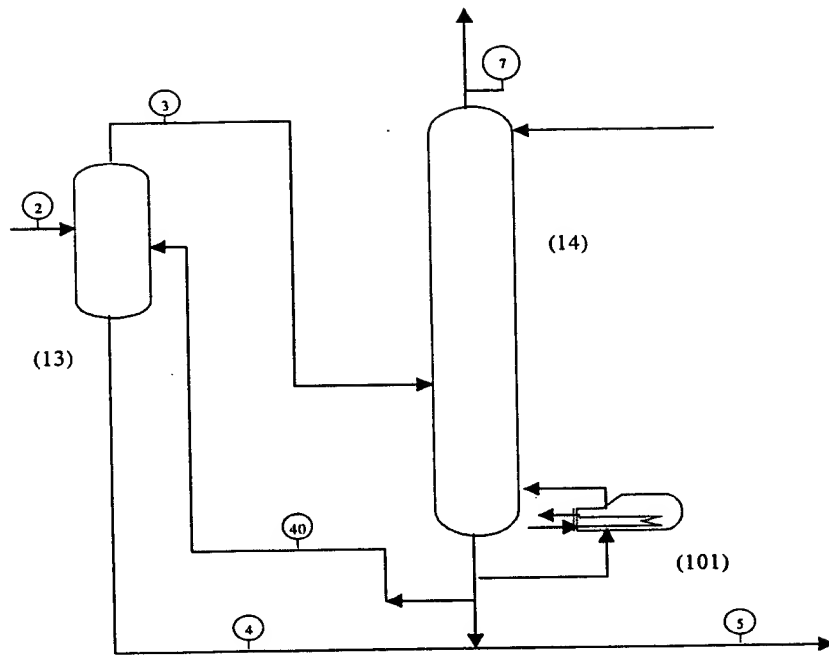


FIG. 4